

布特列洛夫化学结构理论一百周年纪念会议论文选译集

有机化学结构理论新进展

上海市科学技术编译馆

有机化学结构理论新进展

*

上海市科学技术編輯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 12 5/8 字数 390,000

1964年1月第1版 1964年1月第1次印刷

印数 1—3,300

編 号 : 6054·152

定 价 : 1.75 元

54.5
365

譯 者 序

1961年12月在苏联列宁格勒举行布特列洛夫化学結構理論 100 周年紀念国际會議。参加會議的除苏联学者外，还邀請其他国家的化学家参加，并在會議上宣讀了論文及报告。

所有文章都涉及当代有机化学中最重要的的一些問題，即有机化合物的結構問題，化学結構与化合物的物理及化学性能的关系，化学結構与化合物反应机理的关系，以及用新的物理方法来研究有机化合物的結構等方面的問題。會議中宣讀的文章共有 26 篇，均登載于全苏門捷列夫化学学会会誌第 7 卷第 3~4 期(1962 年)，我們选譯了 22 篇。此外，1961 年 11 月 3 日在莫斯科举行的苏联科学院化学学部會議上鮑林教授所作的“共振論在化学上的应用”一篇报告，反映了对共振論批判的意見，我們认为也有参考价值，特譯出附在本书中。

本书的翻譯得到黃耀曾先生的鼓励与支持。书中的各篇文章分別由黃耀曾、黃維垣、徐維鐸、袁承业、戴立信、盛怀禹、陆熙炎、屠傳忠、張守中、陆仁荣、周維善、徐元耀、傅桂香等先生校閱并提出宝贵意見，在此致以深切的謝意。

由于譯者的水平不高，譯笔粗陋，一定有很多錯誤的地方，尙請讀者指正。

2K542/16

洪熙君	陈少龙	赵祥臻	計福宝
姚介兴	張荣餘	吳振錄	李基森
謝蘊才	陶正娥	叶鑫泉	呂沛銓

潘家来

1963 年 12 月

目 录

1. 有机化合物結構理論一百周年	1
2. 二茂鉄化学	8
3. 互变异构問題	23
4. 含氟烯烴的鍵的共軛現象	36
5. 新的非苯型芳香系統和芳香性問題	42
6. 取代反应的立体化学	50
7. 通过电极化研究对有机化合物結構的解釋	60
8. 考貝(Cope)重排及其有关問題	68
9. 有机化合物的顏色和結構	78
10. 有机金属化合物反应中的游离基	86
11. 小碳环炔烴	93
12. 核磁共振譜在理論有机化学上的若干应用	99
13. 多官能团金属有机試剂及其在合成上的应用	106
14. 天然染料多环系統芳香性的研究	118
15. 某些什环化合物的构象	124
16. 有机化学中的化学鍵的理論問題	129
17. 芳香系的异构化反应	140
18. 不飽和化合物离子反应內中間复合物和过渡复合物的結構	148
19. 分子結構和分子重排	155
20. 亚甲基自由基的某些反应	165
21. 物理方法的研究对有机物研究的意义	178
22. 有机化学中的微弱相互作用	188
23. 共振論在化学上的应用	195

1. 有机化合物结构理论一百周年

Б. А. Казанский 等

1861年9月19日布特列洛夫(A. М. Бутлеров)在斯拜尔(Шпейер)德国自然科学家和医师第卅六届代表大会化学分会上作了报告。报告的德文题目为《物质化学结构的若干问题》^[1] (“Einiges über die Chemische Struktur der Körper”),俄文译名为《物质的化学结构》^[2] (О химическом строении веществ)。

布特列洛夫的报告从指出与他同时代的化学理论不能令人满意地概括并解释所有积累的实验事实开始。他指出,“……大部分陈旧的见解,同崭新的见解一样,仅对一定范围内的事实,特别是对那些以它们为基础的事实来说,才是正确的”。

“当然,新理论所解释的事物的范围应当比陈旧理论大些:新的见解一般总比以往的见解广阔些;它们比较喜欢从一个新的角度去观察事实,并指明在这以前没有发现与它类似的新理论,但这并不排斥旧观点的正确性,在与之有关的事实限度内。遗憾的是,新的理论,或者不如说,他们的继承者,常常忘记这一意见的正确性!”

布特列洛夫似乎用这些话来表示惋惜,理论化学没有按应有的顺序性和规律性来发展。

的确,在上世纪的五十年代,理论化学领域中的情况甚为复杂。柏采利乌斯(Berzelius)的二元论和柏采利乌斯-李比希(Liebig)的基团理论让位于杜马(Duma)和后来的热拉尔(Gerhardt),威廉姆逊(Willimson)等化学家所提出的一元类型论。不能认为这些理论往往是按规律地并且一个接着一个地发展的;在这些理论中有时还出现某种重复性和不同观点的相互折衷,而且还有回复到更陈旧的见解的情况。

对当量、原子和分子缺乏明确的概念,元素原子价的概念在有机化学中很少采用,那种所谓“示构式”(类型式)只限于用来表示取代反应或复分解反应中化合物转化的分子式——所有这一切使得化学术语变化无常和多种多样,并用各种方法来描述分子式。由于这种原因,化学家们不能足够清楚地彼

此了解,也不能以同一观点来表达概括所有增长着的新事实的思想。正如布特列洛夫在1861年报告中所指出的,化学还处在一种“难堪”的状态中。

同时,正如布特列洛夫在其他地方曾经说过,当时许多著名的化学家有着一些想法,这些想法在另一场合下可以富有成果,帮助化学家们从“过渡”状态中摆脱出来。

这些想法之一就是:组成复杂物质的那些元素,应当在它的分子中完全按一定方式来排列。浮兹(Wurtz)提到下面一段话:“不能设想组成有机分子的元素,……在分子中没有次序,没有一定的排列。我们所知道的有关有机化合物的分解和变化方法的一切,使我们设想,在由许多元素组成的复合基团中,这些元素相互之间有不同的依赖性和亲和力,换言之,它们有次序地,按一定方式排列,而且这种排列在化合物本身的性质没有改变之前是不可能变化的”^[3]。

在复杂化合物中元素(原子)的一定排列,似乎应当首先在它的分子式中表现出来。但是这一可能性偏偏由类型论的代表们(首先是热拉尔)否定。他发表如下意见:“目前广泛地流传着一种认为可以用化学分子式来表示物质分子结构,亦即原子实际的偏见”^[4],又说:“化学分子式……不是指定来表示原子排列的,它们的目的是以最简单和最正确的方法来表示物质在变化中的相互关系”^[5],也就是我们现在所讲的,它们在各种不同方向进行反应的能力。热拉尔在题名为《同一分子可以有几个示构式》的手册的一章中写道:“毫无疑问,同一物体可以有两个或几个示构式的原则,将引起那些企图以化学分子式代表分子绝对结构的化学家们的争论”;又说:“我进一步说,在某种程度上将物质局限于只用一种分子式,可以常常在其中隐藏着其他分子式也能理解的那些化学关系”^[6]。

凯库莱(Kekulé)屡次提出与上述相同的观点。在他编写的教科书的第一卷中,即在1859年,他写道:“示构式已经是为大家所接受的、用来描述一定

数目的反应的方法；在某种程度上这种分子式是反应方程式的扼要表示……”。

“同一物质可以用不同的示构式来表示，其中有不同的基团。同时，当然需要随时注意，示构式是变化的分子式，而不是结构式，它们绝对不应表示结构，即不表示原子在现存化合物中的位置”^[7]。

“……奇怪的是许多化学家现在还坚持这样的观点，认为从研究化学变化中可以有信心地引伸出化合物的结构，并可用化学分子式来表示原子的排列”^[8]。

如此固执地否认确定复杂分子的“结构”以及用分子式来表示结构的可能性的原因，看来是在于“结构”这一概念本身——“原子的实际排列”过于含糊和抽象，并且被认为是在一切化学概念和规律性的范围之外，因此认为确定复杂分子的“结构”的企图是无的放矢。譬如，某些企图将氯的反应活性与它在分子中的位置相联系，从我们的观点看来，这是极端含糊的。例如，凯库莱是这样来解释含氯化合物中氯的各种活性的，在某些情况下，“氯位于略偏向分子内部的位置，故进攻试剂难以达到，可是在大部分物质中（指氯化物）氯处在进攻试剂容易达到的位置，也就是容易被进攻并可与反应物质相作用”^[9]。

正当布特列洛夫发表他的报告时，理论化学的状况发生了变化。当量，原子和分子的概念已被确定并列入科学，布特列洛夫认为这是当时最伟大的成就之一。确定了碳是四原子价，并提出了碳原子能互相联系和在复杂化合物中形成链的原理等。

1857年，在《所谓学生化合物和多原子基团理论》^[10]这一篇文章中，凯库莱（与高尔伯（Kolbe）同时）指出碳是四原子价，并发现碳与一价元素的最简单的化合物是 CH_4 和 CCl_4 。

凯库莱所著《化合物的结构与变化以及碳的化学性质》^[11]（1858年）一文对理论有机化学的发展有着巨大意义。许多化学史家认为，这篇文章包含着化学结构的理论基础。因此需要在这里详细谈一下。

在凯库莱的文章中仍然没有脱离热拉尔的类型论的概念和术语，虽然在涉及某些问题时曾提出批评。例如，他认为，在利用各种元素原子价（“碱性”）概念的同时，必须更详细地观察由这些元素组成的化合物的性质，而不是简单地将这些化合物归入已知的类型，因为这样未必比模型分子式有更多意义。凯库莱进一步指出，不是所有化学变化都可以符合类型论所要求的复分解反应；可以适当地将它们看

作加成与分解不断进行的过程，同时这二个过程有时可以单独地实现。

在题为《基团。类型。示构式》的一章中，凯库莱讲到有各种复杂性的基团可认为是在不同反应中的基团，并且基团与类型的概念是互相补充的；同一物质可以属于不同的类型。根据凯库莱的意见，示构式“在科学的现状下只能是变化的分子式，而不可能是其他”“……因此，表示某些化合物变化的一切分子式都是合理的；但是在不同的示构式中，最合理的示构式将同时表示最大数目的变化”。因此，在这里凯库莱还丝毫没有离开类型论。

在《基团构造。碳的性质》一章中，凯库莱提到了碳是四原子价的，并用含有一个碳原子的化合物具有不同分子式的例子来说明（ CH_4 ， CCl_4 ， CH_3Cl ， CHCl_3 ， COCl_2 ， CO_2 ， CS_2 ， HCN ），而且进一步应用到含有几个碳原子的化合物。他认为在后一种情况下，可能有一部分碳的亲合力消耗在碳原子间的相互联系上，也即消耗在形成碳链上。这样的链按计算总共能加成若干个氢原子，换句话说，能够形成甲烷类碳氢化合物的同系分子式，其中碳原子互相之间形成了《最简单的接连》。看来，只有一步便可以到达碳氢化合物的结构分子式，但凯库莱没有走这一步。文章最后是以有机化合物分类原则的表格结束的；在这个原则的基础上建立了一价，二价和三价原子基团。他在最后结束语中所提出的怀疑使现代读者们感到非常惊讶。

“最后我认为必须再次着重地指出，我只给这些类似的想法以次要的意义。但是由于在化学中完全不存在精密科学所固有的原则，只好暂时满足于依据或然性和合理性的概念上，我想宣布这些想法是适宜的，因为在我看来，它们对最近的发现能作简单的和更为一般化的说明，并可能促进新事实的发现”。

在凯库莱的教科书中，几乎完全重复了这篇论文的内容，并略微发展了它的基本原理。他用所谓“图解分子式”来说明自己的观点，举例如图1。

这些分子式在凯库莱的教科书中只是非常有限地加以应用，相反地却主要应用了类型论。在引证图解分子式的同时，凯库莱着重指出，它们“在任何情况下都不表示真正的原子分布图”。

不得不同意布特列洛夫的话：“凯库莱……在教科书中大大地将热拉尔的理論向前推进了一步。可以说，他是处于向新的结构见解的过渡阶段，但他



乙醇



甲酸甲酯

图 1

毕竟向原先的热拉尔的观点让了步，而后者的观点必须加以扩展，同时又要认识到他们的不妥当之处”^[12]。

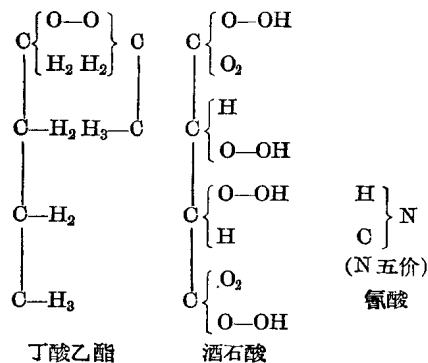
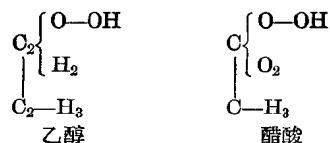
几乎与凯库莱文章的同时，出现了古柏尔(Cou-per)的文章，题为《新的化学理论》^[13]。其中古柏尔发表的意見要比凯库莱肯定得多。他尖锐地批评了热拉尔的类型論。一方面他承认这一理論的“經驗真实性”，亦即它或多或少地符合于事实，另一方面他却认为，热拉尔的理論是以随意作出的一般原則为根据，所以对任何事实都没有解釋，它把所有的化学变化局限于复分解反应，并将能够进行这些反应(复分解型)的一切化合物加以系統化，同时否定了認識原子在分子中真正分布的可能性。

古柏尔更尖锐地批评了与他同时代的基团論。他认为，“……它不只是无益的，而且是有害于科学的用詞”，因为它允許基团的存在，但又否认更深入研究基团性质的可能性，并否认基团性质与組成基团的元素之間的相互关系。按古柏尔的意見，任何研究工作的第一条原則应当是，“……整体是从其本身的一部分衍生出来的”；因此必須找寻化学元素本身的、以及調节它們之間互相联結能力的基本性质。按照古柏尔的意見，化学元素最一般的性质是在特殊性和阶段性上各有不同的化学亲和力。用我們現在的語言可以这样来表示古柏尔的基本思想，一切元素具有其固有的、以及在許多情况下可变的原子价，后者能調节元素互相之間的联結能力。讲到碳的化合物时，古柏尔确认，这个元素“(1)与同等数目的H, Cl, O, S (即碳是四价)化合和(2)与碳元素本身化合而生成化合物”。

按照他的意見，这两种性质解釋有机化学的一切特征。

其次，根据上述一般原則，古柏尔引証了許多有机化合物的分子式(古柏尔应用氧的当量 $O=8$)。

这些分子式如下：



等等。

可以容易地看到，这些分子式相当符合現代的結構分子式，虽然在引伸出这些分子式时沒有考虑到化合物的化学性质。古柏尔的观点与化学結構理論之間的基本差別在于分子式的論据，这一点我們将在下面討論。現在我們很清楚，古柏尔所仅仅凭借的原子价的知識，还不足以从該化合物的分子式中找到真正的“亲和力的分布”。显然，由此建立起来的分子式，对化学家来讲，一点也不能說明分子中亲和力的分布及其性质之間的依賴关系，也即不能促使解决布特列洛夫首先提出并解决的任务。

古柏尔的著作在发表之后并没有立即引起很大的注意。古柏尔是年青的未享盛名的作者；在他发表《新的化学理論》的演說之后不久，由于疾病便停止科学活动。但后来他的思想引起了同时代人們，包括布特列洛夫的注意。

讓我們再来探討布特列洛夫在斯拜尔的報告^[2]。他在叙述当时化学的一般状况后，轉而全面地批評类型論观点，特別着重指出，除了复分解反应外，还存在着加成反应，如乙烯与碘化氢，乙基鈉与二氧化碳等的加成反应，而且类似反应的数目很快地增长起来。

他还指出，机械的类型論思想在逐漸消除中，因为含有几个多原子元素的化合物可以属于不同的类型，因此，类型的分类就成为不必要了。相反地，元素的原子价开始起更大的作用，因为“……复杂物体的化学性质，主要取决于組成該物体的元素的化学关系”。布特列洛夫給化学結構下了定义，从德文翻譯过来的意义是：假定每个化学原子的特点在于它們只具有一定的和有限的化学力，化学原子便借这种

亲和力和来参加形成物质。我把这种化学键或者是原子在复杂化合物中相互结合的方式称为化学结构。如果采取现在的术语,则可以說,复杂物质分子的化学结构——这是与原子价有关的组成分子的原子之間的一定联结方式。

但是,原子联结的方式或者次序,不仅由他們的原子价所决定,因为即使原子价不变,有时也可以有不同的原子排列。布特列洛夫举出二个由具有不变原子价的相同数目的同类原子组成的化合物为例——三甲胺和丙胺:在前者,三个碳原子上連有九个氢原子,而在后者,只連有七个,其中二个氢是与氮相連的。二个异构胺具有不同结构,它們可以按化学性质来判別。因此,以布特列洛夫的話來說,“…复杂粒子的化学性质是由基本組成部分的性质、数量及其化学结构所决定”。

这条最重要的“規則”,如布特列洛夫所称呼的,确立了复杂化合物结构与性质之間的联系,也即指出了按照性质来判断结构或者按照使用某种方法确定的结构来預言性质的可能性。

布特列洛夫很慎重地对待他本人提出的原則。“我并不认为这条規則完全正确并充分显现物质性质所依賴的一切条件,但是一旦接受了这条規則,我們所要做的仅是通过化学实验来解决问题。这将是向前走了一步,同时上述見解的进一步发展将指出,化学性质依賴于化学结构到何种程度,上述規則不充分到何种程度,以及位于同一分子内部,而在化学上彼此不起作用的二个原子可能发生何种相互影响”。

必須指出,布特列洛夫在报告中着重說明名詞“化学原子”和“化学结构”,甚至把“化学的”原子与“物理的”原子作了对比,在这以后不久,他进行过这种对比。这是这样解釋的,物理的原子存在(即我們所理解的原子)在19世紀中叶尚未被証明,而那时物理学家和化学家所讲的是原子假說,而不是原子理論。对布特列洛夫来讲,原子假說是“可能的”,他表示相信,将来有可能确定原子在微粒中的空間位置。但是他认为与他同时代的科学状况还不能加以完成,因此他宁肯說“化学原子”或者参加組成粒子的最少量元素,以及“化学结构”或者通过实验可以認識的原子在粒子中的連系次序,而不是热拉尔和高尔伯的关于“结构”的思想。由于这个原因,他成功地避免了这二位化学家所陷入的絕境,并避免了凱庫萊所不能克服的矛盾。

布特列洛夫认为,为了研究分子的化学结构,可

以采用所有类型的化学反应:合成反应、分解(“分析”)反应和复分解反应。但他还是主張采用特別在非高温和“……可以判断化学粒子逐步复杂化的条件下”发生的反应。他也认为分析反应是有用的,特別当分析結果可由合成来証明的情況下。

除此以外,布特列洛夫在报告中提出了八条“規則”的經驗总结,主要是指元素的原子价,它可以帮助理解化合物的化学结构。

布特列洛夫报告的最后部分提到,既然化合物的化学结构已經确定,就可用分子式来表示,这是它的真正的示构式(不是热拉尔所指的示构式);因而对某一个化合物来讲是唯一的分子式。布特列洛夫說:“当物体的化学性质依賴于它們的化学结构的一般規律成为已知时,那么这样的分子式将表示所有这些性质”。他没有提供任何方案来书写这样的分子式,但是他指出,時間与經驗將更好地証明,化学结构分子式究竟應該是怎样的。

这样,布特列洛夫在报告中提出的不是“化学结构”的新名詞,象某些批評家和后来許多化学史家所肯定的,而是从实验中引伸出来的关于“化学结构”的新概念。这一概念沒有立即在化学上通行;它的成果也沒有立即被理解,为了将布特列洛夫的思想引入科学,还要求一系列理論与实验的工作。

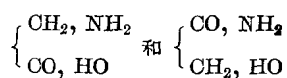
在布特列洛夫作出了化学结构理論的基本原则以后,必須向化学家們証明,化学结构理論能解决老观点所不能回答的那些理論問題,并且它具有預言新事实能力的无比优点。后者只有通过实验方法来实现。上述二方面都是由布特列洛夫和他的学派来完成的。

异构化問題是当时的基本理論問題,尽管积累了大量实验資料,这个問題的解决还不是化学家們所能胜任的。虽然异构化概念还在三十年代开始由柏采利烏斯所作出,但是基团論和类型論只能相当成功地解釋乙酸甲酯和甲酸乙酯这样的异构化反应。例如,由于分子中(如在乙烯或乙烯二氯化物中)碳原子上取代基的不同分布所引起的异构現象,以及骨架异构甚至在六十年代末期尚未能加以解釋。

如前所述,在布特列洛夫的《物质的化学结构》报告中,提到了三甲基胺和丙基胺的异构,并以结构理論观点解釋了这个异构現象,虽然他沒有列示结构分子式。同样在他的短評中也从各个方面涉及到这个問題。1863年他写了詳細的論文《解釋若干异构現象的各种方法》^[14]。論文在很大程度上按这样

方式批評了凱庫萊和高爾伯的异构观点和改变异构分子式的企图,使之与化学結構理論沒有矛盾。同时布特列洛夫提出了自己的异构現象的結構化学解釋。根据他在斯拜尔所提出的化合物的化学性质由成分和結構所决定的原理;由于异构体的分子按成分是不同的,因而在化学結構方面應該是不同的。这样的异构体概念已被普遍接受。

布特列洛夫应当进一步回答自然产生的問題,为什么化学結構的不同会引起异构体反应能力的不同。他用异构体分子中原子的各种不同相互影响来解釋,譬如在甘氨酸和羧基乙酰胺分子中,他用下列分子式来描写它們的結構。



按照布特列洛夫的意見,同一元素的原子在化学反应中有不同的表現,“全依賴于它們与之相連的元素的性质。与碳相連的氢原子的性质与試剂有关,例如与氧相連的就一样”。布特列洛夫将这个彼此直接相連的原子的相互影响的例子,区别于彼此不相連的原子的相互影响。因此,如果采取上述例子,在 OH 基中或在 NH₂ 基中的氢的表現就有不同,这就要看这个基团是与什么相連的——与 CH₂ 或是与 CO 相連。

布特列洛夫写道“当然,类似的事实促使承认組成分子的原子可以相互影响,虽然,当分子由更多数目的原子相連时,这个影响也可能表現得不太明显”。这个原子相互影响的思想,成为結構理論最深刻的假說之一。它后来在布特列洛夫本人及其学派的工作中得到了发展。

布特列洛夫在上述这篇文章中还没有接触到骨架异构的問題。但在 1864 年,他已經研究了飽和醇(包括戊醇)和飽和碳氢化合物这类异构的可能性。尤其是,他預言了許多有支鏈結構的醇的存在,而在碳氢化合物中有异丁烷,四甲基甲烷和异戊烷等存在。下一年布特列洛夫讲到异丁烯存在的可能性——异丁烷的不飽和同系物。要証明所預言的异构体的存在,据当时的化学家看来,是对結構理論严重的考驗,而布特列洛夫也提供了这个証明。

在 1864 年,布特列洛夫得到三甲基甲醇后,便确定了它的結構,他在后来指出,这个化合物是最簡單的飽和叔醇。在 1865 年,布特列洛夫宣称得到三个理論上預言过的三甲基甲醇的同系物。

在 1866 年,他宣称得到异丁烷,并在同年弗瑞

迪(Friedel)和兰登布尔格(Ланденбург)合成了二甲基二乙基甲烷——它是布特列洛夫所預言的四甲基甲烷的同系物,这个化合物在 1870 年由里沃夫(Львов)在布特列洛夫的實驗室中得到的。

因此,化学結構理論在六十年代中叶得到輝煌的實驗証明,并如布特列洛夫所指出的,它被大部分化学家——理論家以不同的名称来接受。他写道,“現在需要严格地并一貫地推行化学結構原理”。

为此必須將結構理論傳布到尚未采用的那些有机化合物中。在 1865 年,凱庫萊已經提出了卓越的以单双鍵相互更替的苯的結構分子式(图 2)。虽然它的初期图形还离开現代化分子式很远,并如我們現在所知道的,它并不表示苯的性质,但在这个分子式中,犹如在粒子*中一样,包含着芳香化合物的未来的化学。就在 1865 年,在實踐中应用了爱尔倫梅耳(Эрленмейер)所建議的带单鍵、双鍵和叁鍵的不飽和化合物分子式,虽然开始許多化学家也应用这样一个概念,即不飽和性与某些原子上存在的自由单位亲和力有关。

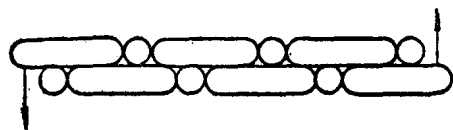


图 2

但是化学結構理論在所有各类有机化合物方面的最完全和最有系統的应用,是登載在布特列洛夫的《有机化学全面研究引言》这本手冊中。(喀山, 1864~1866 年),也有德譯本在 1867~1868 年在萊比錫出版。这是历史上第一本以結構理論为基础的有机化学手冊。关于它在有机化学史上所起的作用,德国化学家和化学史家爱因斯特·馮·梅耳(Эрнст Фон Майер)曾說过:“布特列洛夫以这册卓越的有机化学教科书……对結構理論的发展与傳播起了深刻的影响”^[15]。

布特列洛夫的“引言”主要是以原子相互影响問題的理論篇章結束的。但是对化学結構理論在这一方面的发展具有更大意义的,是馬尔科夫尼科夫(B. В. Марковников)的著作,特别是他的博士論文《化合物中原子相互影响問題的資料》(喀山, 1869 年)。馬尔科夫尼科夫在这篇論文中制定了許多有关取代反应,加成反应(有名的馬尔科夫尼科夫“規

* 此处所謂粒子(Зерно)系指分子中之一部分,由若干原子組成,形成一个核心——譯者注

則”),消除反应和异构化反应的定律。

在这一方面,除了馬尔科夫尼科夫之外,尚有其他化学家,特别是凡特荷夫(Vant-Hoff)和米哈依尔(Михаэль);后者直接引証馬尔科夫尼科夫就象引証自己前輩的話一样。

这里暫且不提其他許多結構理論上的成就(例如,互变异构概念的創立,許多新的实验事实的解釋,許多重要的天然化合物結構的确定,无数按照早先拟定的計劃的具有一定結構的新化合物的合成等等),只限于簡略地描述一下化学結構理論发展到一定阶段所产生的二个基本方向。这里指的是立体化学和电子理論。

立体化学概念的发生,是化学結構理論发展的必然的合乎規律的阶段。

布特列洛夫正确地认为,首要任务是在于建立并确定化学結構的概念,即原子鍵在分子中的順序以及物质的化学性质对它的化学結構的依賴性,但他并没有特別提出在分子中原子的空間分布的研究問題。

但是他反对那些认为空間分布在原則上不能被認識的企图。1863年布特列洛夫在《解釋异构体的各种方法》的論文中写道:“如果原子真正存在,那么我并未看到,然而为什么正如高尔伯所設想的,一切測定原子空間分布的企图,是徒劳无益的呢?为什么将来就不能教会我們进行这种測定?”

化学家們在接受了化学結構理論思想后,不能不考虑原子的空間分布問題。例如,立体化学的基本思想也可以在馬尔科夫尼科夫的一般形式中找到。还在1865年,他就指出:“……当化学結構相同时,原子的物理基团类别可以是不同的”。

1837年凡特荷夫在提及立体化学方面的最初一些著作时,写道:“……从原子在分子中相互連系方式的概念到原子相对位置的問題,仅須走一步路”。

产生立体化学理論的直接原因,是由于发现和研究了布特列洛夫理論所不能解釋的异构現象。如所周知,布特列洛夫本人认为,“……不能用現有理論解釋的事实,对科学来讲是最宝贵的,对这些事实进行研究,多半可以在最近的将来促使科学发展”。

发现和研究旋光性异构体,得出四面体碳原子及其不对称的假說。

按照在1874年凡特荷夫和勒貝尔(Ле Бель)所提出的立体化学假說,順丁烯二酸与反丁烯二酸的异构是由于以双鍵相連的碳原子上有順反位的取代基。(用四面体假說的話来讲,二个相連的四面体有

一边是共有的。)

引进順反异构的三价态碳原子的概念,已經与四面体模型无关,但从处于第二价态的二个相連碳原子周圍的取代基的空間分布可以找到适当的解釋。

立体化学理論随后的强大发展,对有机化学具有重要意义。

1855年拜耳(A. Baeyer)提出《張力論》來解釋三环和四环的不稳定性。由扎克斯(Sachse)和莫尔(Mohr)所补充的这些概念,直到現在尚未失去原有意义。

对于不含不对称碳原子的分子立体异构,已經被发现并找到了解釋。立体化学的概念,除了碳以外,还扩展到其他元素的化合物。

1893年拜耳提出了《配价論》,它是化学結構与立体化学理論思想的进一步发展,并补充了关于配位数以及原子—絡合物形成的副价的基本概念。

最后,应当指出最新的,也許是立体化学中最突出的成就,即构象分析的誕生。

化学結構理論只有从物理方面才可以得到最終論据,而事实上是在发现电子以后(1897年),当电子概念引进有机化学时,以及波尔(Bohr)的原子結構理論(1913年)出現以后,化学結構理論才得到了論据。

但是最初的电子理論以及本世紀初期的有机化学假說(法力克 Falk 和納爾遜 Nelson, 弗拉伊 Фрай, 別尔肯海姆 Беркенгейм, 弗尔倫德爾 Форлендер),对化学鍵性质和原子价尚缺乏深刻的認識,因此不能作为用电子解釋有机化学的大量材料的良好基础。

电子同时参加二个相邻原子的电子云的思想,被称为八隅(电子)定律或电子对理論的基础,这些是由于科謝尔(Kossel),魯易斯(Luis)和兰格姆尤尔(Langmuir)等人的著作中提出的。

八隅电子学說在認識化学鍵性质方面起了很大作用,它反映了离子鍵和无极鍵或共价鍵之間的區別,更正确些說,它描述了某些元素在化合物中的原子价,特別是鎘盐中的氮,氧和硫,它引进了未共用的或自由电子对的概念。

所有这一切可以更詳細地認識有机化合物的化学結構,它們的反应能力和物理性质三者之間的联系。以最新物理方法研究有机物的物理性质,是在本世紀的20年代进行的,它可以为化学鍵作出定量鑑定,亦即确定它們的长度,鍵能,极性,在空間的方向

等等。

八隅电子理論的不足之处在于，它与当时傳布的原子結構概念有着某些矛盾。按照这个概念，原子的电子不是固定在空間某个肯定的位置上，而是以很大速度圍繞核旋轉。因此就不明了电子对如何能在二个原子之間形成稳定而又肯定的方向性鍵。

这个矛盾由化学鍵的量子理論来解决，根据电子理論的基本情况，可以解釋以氫分子为例的共价鍵的形成(格伊特列尔 Гейтлер, 倫敦 London, 1927 年), 并計算出形成这分子的鍵能。对其他一些最简单分子也进行了进一步的有效的計算。

在 30 年代中期形成的电子移位理論, 对有机化学有重要意义, 主要是魯濱逊 (Robinson), 英果尔德 (Ingold) 及其学派的工作。

由許多苏联化学家发展起来的这一理論的概念, 与共軛鍵概念一样, 主要是根据純粹的定性化学來說明有机化学現象。

但是只用定性的見解去解釋由于广泛地应用物理、物化甚至化学方法研究得到的大量有机化学材料, 显得愈来愈不够。

当然, 当前的主要任务是建立定量理論, 以解釋化合物反应性能与其結構的依賴关系。这个任务当然是困难的, 并且需要一段時間才能解决。

經典的結構理論是否完全喪失了自己的意义呢? 应当說, 它的原則基础在长时期內还将保持自己在发展新理論时的主导作用, 布特列洛夫在将近 80 年前所說的下面这些话并未失效: “它在某种意义上还是有用的, 它在消亡的同时或多或少地以变化的形式作为更广泛的新理論的組成部分。由过去的理論所証明的事实之間的相互依賴关系, 更好地由新理論所証实, 扩展并解釋, 而老的理論所得到的发现, 仍然是它的功績的永久紀念碑”。

参考文献

- [1] A. M. Butlerov, Z. Chem. u. Pharm., 549 (1861).
- [2] A. M. Бутлеров, Уч. зап. Казанского ун-та, Отд. физ.-мат. и мед. наук, 1862, вып. 1, отд. 1, стр. 1.
- [3] A. Wurtz, Ann. chim. phys. (3), 30, 443 (1850).
- [4] C. Gerhardt, Traité de chimie organique, 4, 561 (1856).
- [5] Там же, 566.
- [6] Там же, 560.
- [7] A. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, 1, 157.
- [8] A. Kekulé, там же.
- [9] A. Kekulé, там же, 173.
- [10] A. Kekulé, Ann. der Chem. u. Pharm., 102, 249 (1857).
- [11] A. Kekulé, там же, 106, 129 (1858).
- [12] A. M. Бутлеров, Соч., М., Изд. АН СССР, т. 3, 1958.
- [13] A. Couper, C. r., 46, 1157 (1858); Ann. der Chem. u. Pharm., 110, 46 (1859); Phil. Mag. (4), 16, 104 (1858); Ann. chim. phys. (3), 53, 469 (1858).
- [14] A. M. Бутлеров, Соч. т. 1, М., Изд. АН СССР, стр. 101.
- [15] Э. Фон Майер, История химии от древнейших времен до настоящих дней, СПб, 1899.

洪熙君譯, 戚怀禹校

譯自 Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д. И. Менделеева, 7 卷, 第 3 期
242~249 (1962)

2. 二茂鉄化学

A. H. Несмеянов

在其他的科学领域内未必能举出象有机化学中的结构理论这样具有统治地位和决定专业方向地位的卓越理论。一百年来结构理论曾被作为发展和繁荣这门科学的中心。然而,在这一百年内,对于这一理论的理解和应用是不一致的,最初肤浅的算术价键结构观点常常占有统治地位,因而有损于布特列洛夫提出的较普遍和较精确的化学结构观点,而布特列洛夫的结构观点是可以测定物质的化学性质并根据这种性质来推断原子间键的次序。这在化学的发展上起了不小的影响,促进了有机化学与无机化学之间界线的深刻化,并由这样的观点来看,“不合法”的化合物,如络合物,分子化合物,都被放入有机化学“大道”的一边,特别是早就知道的 π -络合物如蔡伊兹(Цейз)盐等。自1951年波索恩(Pauson)

和吉里(Kealy)发现了二茂铁以来,二茂铁的“命名之父”武德华得(Woodward)参加了工作,在这些“不合法”的金属有机化学领域中的一个——夹心形式化合物的领域,得到了迅速的发展。下列五个图表是回忆过去十年中所制得和研究的关于过渡金属这类物质的主要类型。

在图1中报道了目前已知道的金属双环戊二烯夹心型化合物,这类化合物或者除与金属相键合的二个环戊二烯环之外没有附加的原子或基团,或者是具有这些配位基。我希望能注意黑线下面所提供的几个实例,它们是比较稳定的双环戊二烯基金属的金属有机衍生物(其中R是烷基或者是芳基)。如果过渡金属的d-轨道已被填满,它就能给出烷基以及芳基的衍生物,不这样填就不稳定。

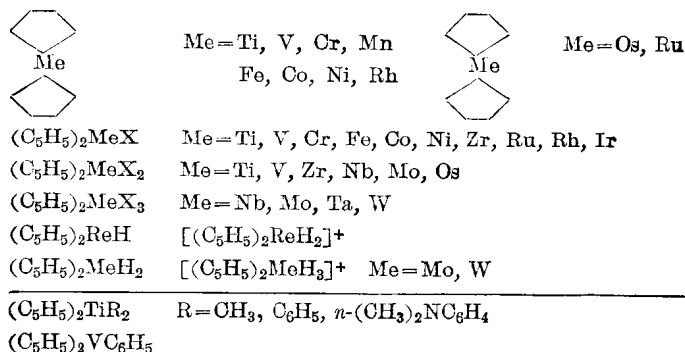


图 1

金属叁环戊二烯基衍生物也是存在的(图2)。我不可能连关系密切的金属羰基化物的巨大领

域也提到,但是应该提及金属环戊二烯羰基的混合型,在此处可遇见双和单环戊二烯基团。

其他各种类型的过渡金属单环戊二烯基衍生物的实例都集中在图4的左上角。

1955年宰斯(Zeiss)重新研究了被海因(Hein)发现了30多年的铬的芳香衍生物的结构。铬的芳香衍生物看来不是芳基衍生物,而是联苯及苯和铬的芳烃夹心结构 π -络合物,其中铬在形式上是零价或者一价。很快就制备了铬与其他过渡金属的这种类型化合物中最简单的苯环代表者(参看图4下半部)。同时还制备了金属的混合芳香叁羰基化合物。

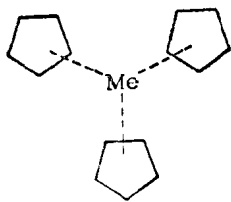


图 2 金属的三环戊二烯基化合物

Me—U, Ti— π -环戊二烯基化合物; Me—Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Vb-离子化合物

金属的 π -环戊二烯基羰基化合物

IV	V	VI	VII	VIII
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	$\text{CpV}(\text{CO})_4$ $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{Na}_2$	$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5$ $\text{Cp}_3\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]\text{H}$ $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$ $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}$ $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$	$\text{CpMn}(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_2\text{Re}(\text{CO})_2\text{H}$ $\text{CpRe}(\text{CO})_3$	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{CpFe}(\text{CO})_2$ $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_{12}[\text{CpNi}(\text{CO})]_3$ $\text{CpNi}(\text{CO})^+$ $\text{CpRh}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_6$ $\text{CpIr}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_6$

图 3

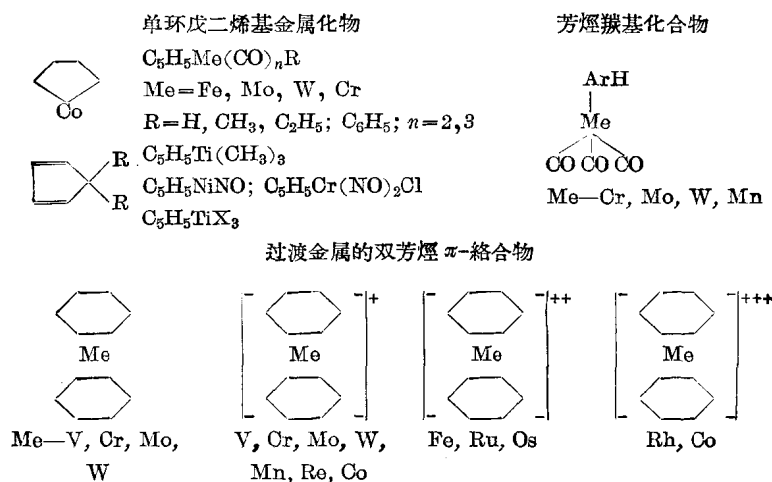


图 4

杂环和一般非苯环的芳香体系也可起芳香烃的作用。最近制备了与环戊二烯 π -络合物相近的类似物,即丙烯夹心化物,此例见图 5 所示。

所有这些各种各样类型的金属有机物质,具有十分不同的性质。异常稳定的二茂铁能经受得住将近 500°C 的温度,以及强酸和强碱的作用。环戊二烯三乙氧基铁是极不稳定的,乙醇可取代其中的环戊二烯。现在知道:其中许多这类物质具有一系列的芳香性质,而二茂铁研究最多。我的报道将限于二茂铁化学,它是新的金属有机芳香体系的独特化学中的一个例子。我在下面的叙述也同样必须只限制在这个范围中。到目前为止,单单二茂铁就已发表了三百多篇文章。我将只论述与我有关的研究工作者小组的工作*。报告的性质允许我局限于引用于二茂铁和“茂夹心”(Ценам)方面的评论文章,原始工作的文献均可在其中找到。尽管有着这样的局限性,我希望在一定程度上可以展现出二茂铁有

机化学的整个状况。

图 6 集中了我们所发现的二茂铁的第二个氢的取代反应。与环戊二烯不同,在砷的存在下不能用氘来置换二茂铁中的氢,但是在苯中容易和三氟氘代醋酸以及 D_2SO_4 进行交换。在甲苯没有被置换的条件下,可以和三氟氘代醋酸进行交换。这是

* З. Г. Перевалова, Р. В. Головина, З. А. Бейноравичуте, О. А. Несмеянова, Н. А. Симуква, Ю. А. Устынчук, Т. В. Никитина, Л. С. Шиловецва, С. С. Чуранов, И. Л. Малыгина, О. В. Старовский, П. Д. Решетов, С. П. Губин, А. А. Пономаренко, И. Г. Лукьянова, Ю. А. Чаповский, Л. П. Юрьева, С. Г. Тер-Саркисян, Ю. И. Бауков, М. Н. Кристынюк, М. Д. Решетова, К. И. Гранберг, Л. А. Устынчук, Н. И. Кузнецова, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Л. А. Никонова, О. А. Рерутов, Н. А. Несмеянов, Н. А. Волькенау, И. И. Крицкая, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Р. Б. Материкова.

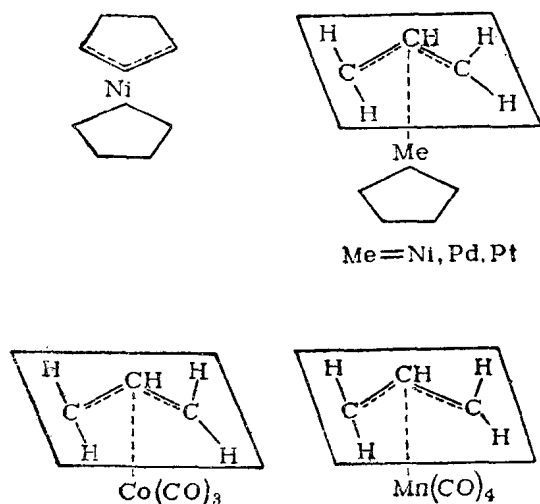


图 5

Д. Н. Курсанов 和 В. Н. Сеткина 的成果。二茂铁可以被磺化,按照弗瑞迪-克来福特反应(Friedel-Crafts)进行酰化和烷化,进行满尼赫(Mannich)反应,它比苯更容易进行这些典型的亲电取代反应。二茂铁和醛进行缩合,由于二茂铁基甲基团的成双使得反应变为复杂,这在下面将进行讨论。二茂铁可以进行汞化和被烷基锂以及烷基或芳基钠进行金属化。最后,用重氮化合物可使二茂铁进行芳化。所有这些类型的反应,我将逐一说明。二茂铁及其衍生物可被氧化为二茂铁阳离子;图7中引用了二茂铁衍生物的氧化势(С. П. Тубин的数据)。总的情况是给电子取代基(位于纵行上面)使氧化势下降,

而吸电子取代基(纵行下面)使氧化势升高。在采用哈梅(Hammett) σ 对位常数的情况下,平衡常数比的对数关系位在二条具有不同 ρ 值的直线上,一条是具有吸电子取代基的数据,另一条是给电子的,这大概是说明在二茂铁核上这种和另一种取代基作用的不同机理。显然,苯基和卤化物是落在具有羧基和烷氧甲酰的直线上,这样一来,它们对于二茂铁来说是电子接受体。我们预料的这些以后将会得到证实。在图表中只列入这样的物质,它们具有可靠的 σ 对位值的取代基。

图8中综合了我们关于二茂铁在弗瑞迪-克来福特反应中进行酰化和烷化的资料。由酰化制得的酮可被还原为烷基二茂铁。这样一来,一系列二茂铁的同系物便可用这个方法或用从烯烃和卤代烷的直接烷化法制得。双酰化是在不同的环戊二烯基环上进行的;而双烷化是在同一个环上。只有第三个叔丁基由于空间位阻而进入另一环上。这里,我们得出一般的规律,即给电子取代基使亲电取代基进入同一个环上,而吸电子取代基则使其进入另一环上。为了判断取代的二茂铁结构,我们研究了三个方法。伴随有二茂铁裂解的溴化和氯化反应;如果化合物具有一个(或二个)未取代的环戊二烯环,导致生成相应的五卤环戊烷。相同结构具有红外光谱吸收峰 $1,000$ 和 $1,100\text{cm}^{-1}$ 的频率。最后,在阮来(Raney)镍的强烈条件下进行氢化,可制得取代的环戊烷。而在具有自由环戊二烯环的情况下,可得到环戊烷。当利用二氯乙烷作为弗瑞迪-克来福

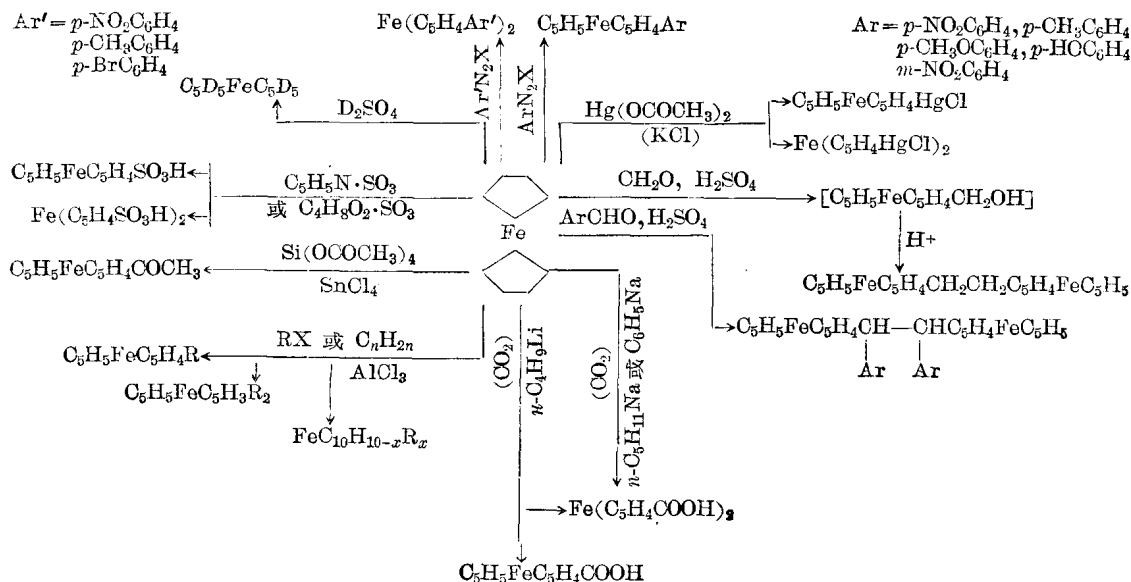


图 6

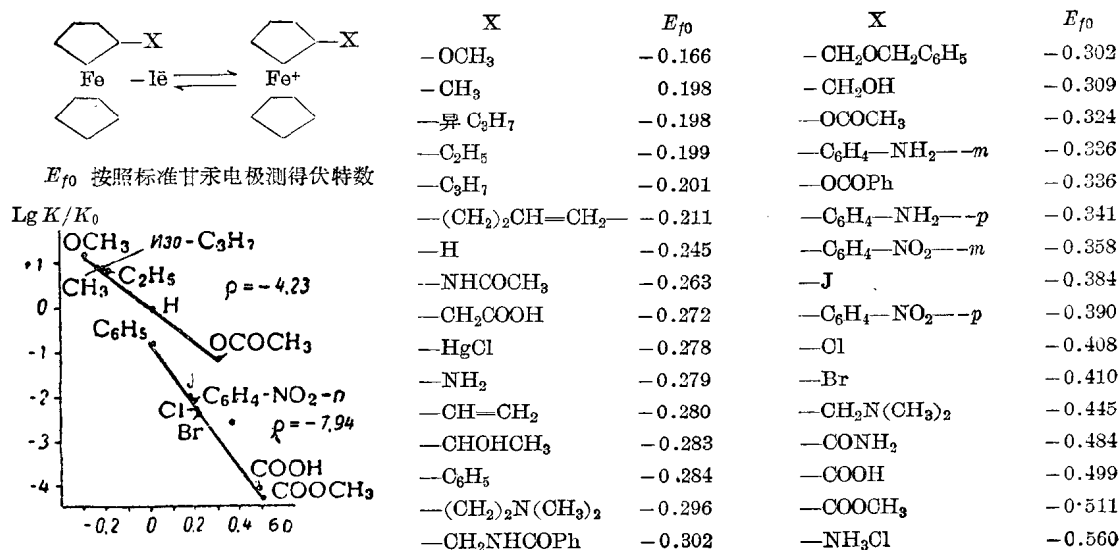


图 7

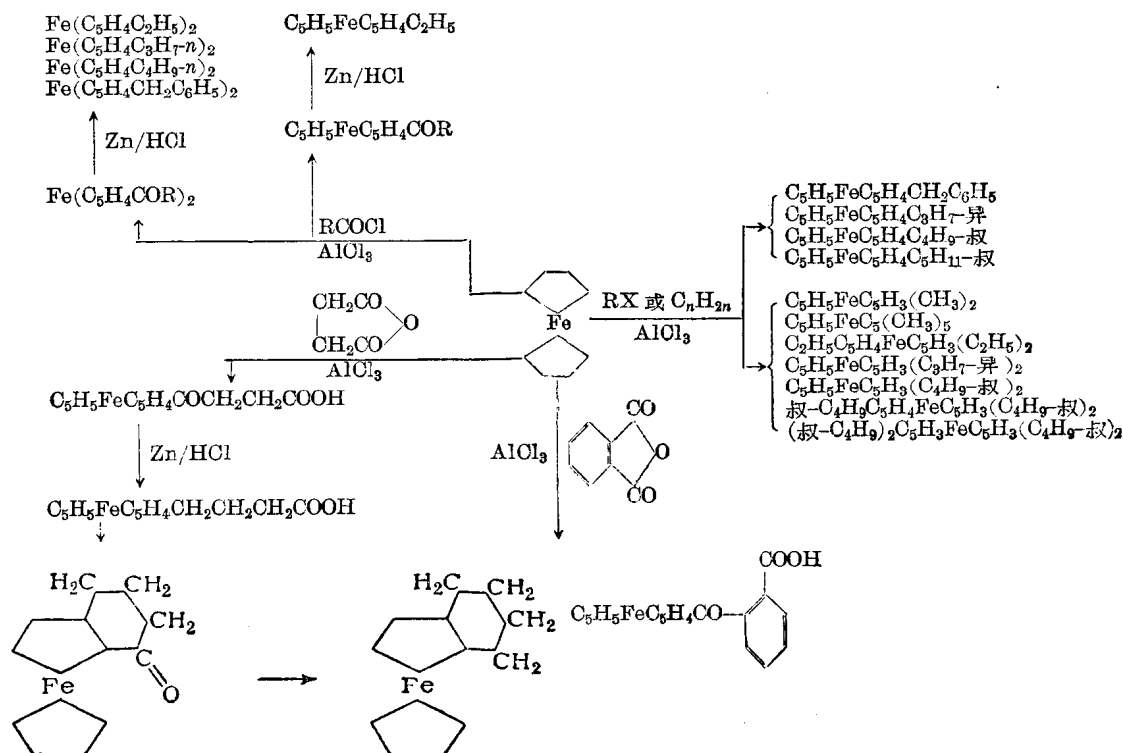


图 8

特试剂时(参看图 9) 若其量不足,会得到混合产物,由后者可以分离出双二茂铁基乙烷,在过量时得到图中所绘示的从五乙烷基双二茂铁为首的一系列物质(ϕ 是二茂铁核),关于后者的结构我们是根据分析,分子量,具有二个未取代的环戊二烯环(红外光谱,酰化),以及只具有二种类型的氢(质子共振),和根据被氯化为氯化物 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_{10}$ 和五氯环戊烷等来

进行判断的。利用字母 ϕ 表示而描绘在图 9 下面的结构,是较高分子量的反应产物,这种结构仅根据分子量和分析而“推测”地得出的。由于二茂铁不能顺利地硝化,但可磺化为磺酸,而后者中的磺酸基不能进行一般芳香化合物的取代,所以这些一般的合成方法就没有用了,而通过二茂铁的汞衍生物以及砷金属衍生物的合成具有较大的意义。图 10 中报

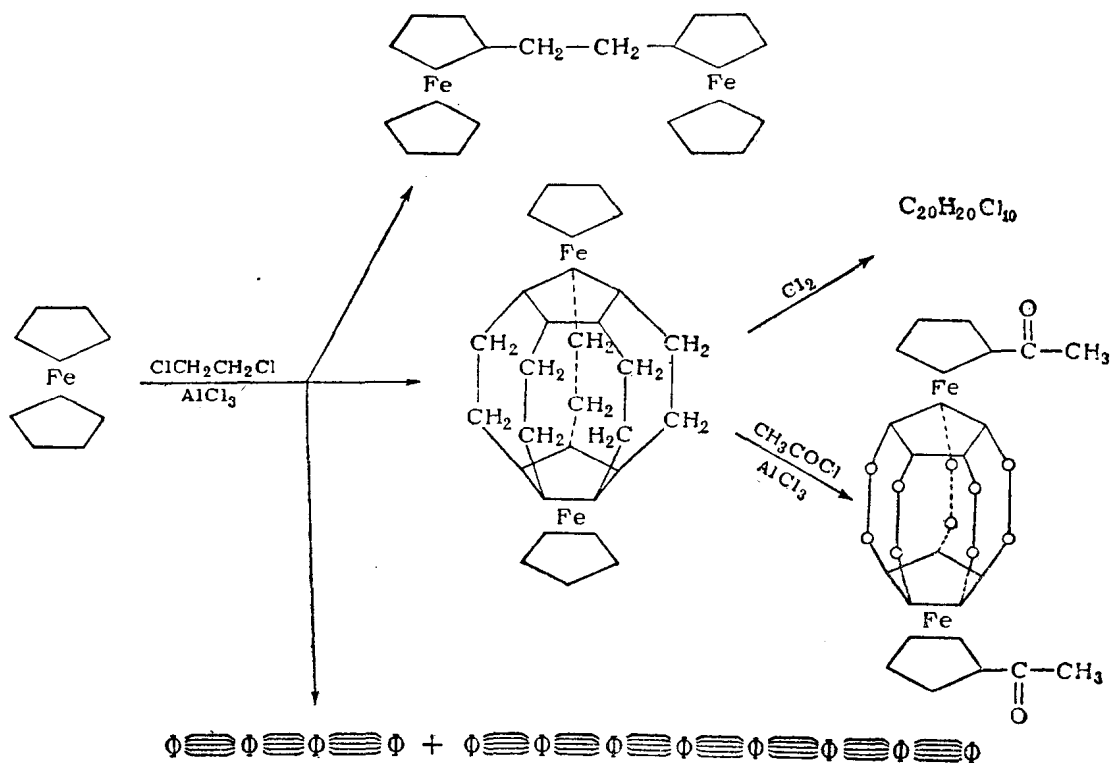


图 9

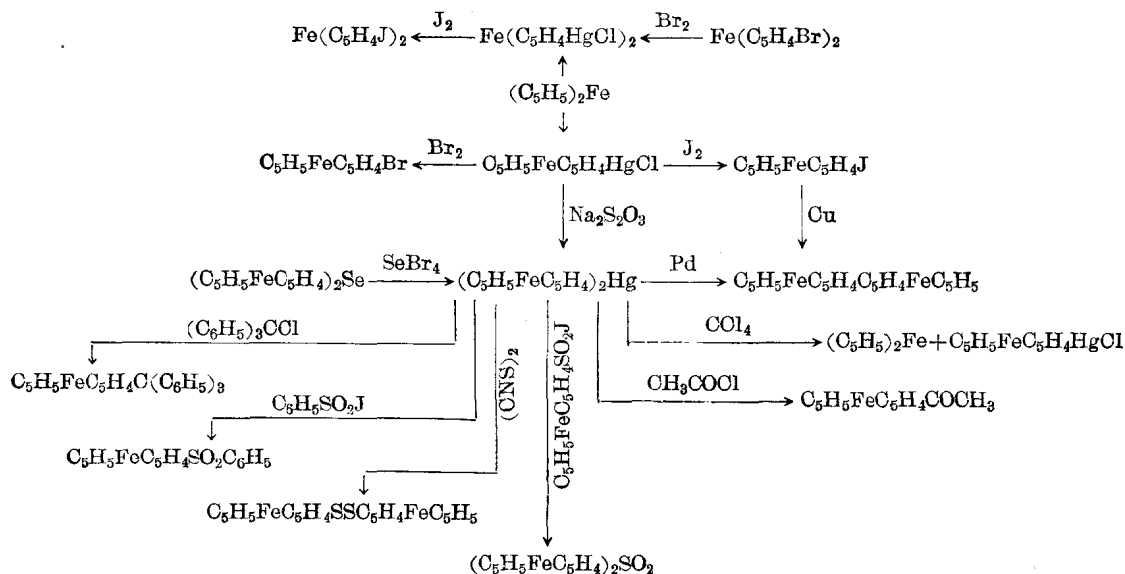


图 10

道了通过汞化合物的合成。有意义地指出,汞是进入二茂铁的二个不同的核中,也就是其本身作为吸电子取代基。这可用我所引入的插图的氯汞基二茂铁的氧化势来证实。特别有兴趣的是利用这个方法制备二茂铁的卤素衍生物,后者不能用直接卤化的方法来制备。

图 11 报道了具有 2,4 以及 6 价硫的二茂铁衍生物,它们都是用图中央的二茂铁单-和双-磺酸制备的。当然,第二个磺酸基是位于磺酸二茂铁的另一个环中。具有磺酸基位于侧链的衍生物是用满尼赫反应制备的。尤其是钠和锂二茂铁衍生物是经常应用的。在钠的情况下,二茂铁可顺利地进入金属

